

Method and apparatus for measuring the optical absorbance of samples with automatic baseline correction.

Patent Number: ☐ EP0508182, A3
Publication date: 1992-10-14
Inventor(s): BROWN GARY D DIPL-ING (DE)
Applicant(s): LFE LAB FUER IND FORSCHUNG GMB (DE)
Requested Patent: ☐ DE4111187
Application Number: EP19920104859 19920320
Priority Number(s): DE19914111187 19910406
IPC Classification: G01N21/35
EC Classification: G01N21/27E, G01N21/35B
Equivalents:

Abstract

In a method for measuring the optical absorbance (absorptivity) of samples, particularly in the field of infrared gas analysis, by applying a multiple light modulation using test-signal and measured-signal synchronisation, the reading of a twin-beam absorption photometer is automatically compensated for errors. The invention also relates to an apparatus for carrying out the method.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

9/ 198 22 580,7



① BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

⑫ Patentschrift
⑩ DE 41 11 187 C 2

⑤ Int. Cl.⁵:
G 01 N 21/59
G 01 N 21/61



DEUTSCHES
PATENTAMT

② Aktenzeichen: P 41 11 187.7-52
② Anmeldetag: 6. 4. 91
④ Offenlegungstag: 8. 10. 92
④ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 24. 11. 94

DE 41 11 187 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦ Patentinhaber:
LFE Laboratorium für industrielle Forschung GmbH
& Co., Entwicklungs-KG, 63477 Maintal, DE

⑦ Vertreter:
Wolff, H., Dipl.-Chem. Dr.jur.; Beil, H., Dr.jur.,
Rechtsanwälte, 65929 Frankfurt

⑦ Erfinder:
Brown, Gary, Dipl.-Ing., 6454 Bruchköbel, DE

⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 26 14 181 B2
DE 35 44 015 A1

⑤ Verfahren zur Messung des optischen Absorptionsvermögens von Proben unter Eliminierung des Anzeigefehlers hinsichtlich gas-physikalischer Eigenschaften und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens

DE 41 11 187 C 2

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Messung des optischen Absorptionsvermögens von Proben unter Eliminierung des Anzeigefehlers hinsichtlich gas-physikalischer Eigenschaften gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1. Die Erfindung betrifft ferner eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 6. Ein derartiges Verfahren und eine derartige Vorrichtung sind aus der DE 26 14 181 B2 bekannt.

Eine weitverbreitete Methode zur Messung des optischen Absorptionsvermögens von Proben, insbesondere zur Konzentrationsbestimmung einer ausgewählten Gaskomponente eines Gasgemisches ist die selektive Absorption von Strahlung durch eine Gassäule. Oft wird aus der Differenzabsorption zweier Gassäulen auf die Differenzkonzentration geschlossen (Zweistrahl-Absorptionsphotometrie).

Bei Zweistrahl-Absorptionsphotometern kann man, je nach Anwendungsfall, deren Betrieb in drei Bereiche unterteilen:

a) Absolutmessung (Referenzkonzentration Null)

Das Gasgemisch in der Referenzküvette enthält keinen Anteil an der strahlungsabsorbierenden Meßkomponente (Nullgas). Das erhaltene Photometersignal entspricht dabei der Konzentration der jeweiligen Komponente in der Meßküvette. Dabei wird der Strahlungsfluß linear in ein elektrisches Signal umgesetzt, wobei durch überlagernde Störgrößen, wie z. B. Fremdlicht oder Temperatureinflüsse oder etwa Alterungseffekte, Fehler entstehen, die auch die Empfindlichkeit des Photometers beeinflussen (vgl. auch H. Kronmüller, B. Zehner, Prinzipien der Prozeßmeßtechnik 2, 1980, S. 182—266).

b) Differenzmessung mit bekannter Referenzkonzentration

Hierbei enthält die Referenzküvette einen zunächst nahezu konstanten Anteil der Meßkomponenten, welcher den Grundpegel darstellt. Die Meßküvette enthält einen Anteil, der um diesen Grundpegel schwanken kann. Das aus der Differenzabsorption entstehende Meßsignal ist somit ein Maß für die Konzentrationschwankung der Meßkomponenten um den Grundpegel.

c) Differenzmessung mit variabler Referenzkonzentration

Hierbei ist der Wert der Referenzkonzentration, anders als in dem unter b) geschilderten Fall, unbekannt und sollte sich nach Durchführung der Differenzmessung aufheben, d. h. im wesentlichen keinen Einfluß auf die Differenzmessung haben.

In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, daß die Forderung nach einem konstanten Grundpegel nur näherungsweise bzw. gar nicht realisiert werden kann. Bedingt durch die Nichtlinearität des der Absorptions-Photometrie zugrundeliegenden Lambert-Beer'sche Absorptionsgesetzes ist die gemessene Differenzabsorption der zu bestimmenden Differenzkonzentration vom Grundpegel abhängig. Eine eindeutige Beziehung zwischen Differenzabsorption und Differenzkonzentration ist dadurch nicht mehr gewährleistet. Der hieraus resultierende Anzeigefehler kann je nach Größe der

Grundpegelschwankung beträchtlich sein. Zur Eliminierung solcher Schwankungen in Abhängigkeit vom Grundpegel kann man bei höheren Ansprüchen an die Meßgenauigkeit ein zweites Photometer einsetzen, mittels dessen Analysator der Grundpegel separat gemessen werden kann. Der finanzielle Mehraufwand eines zusätzlichen Analysators zuzüglich der notwendigen Verrechnungselektronik schränkt jedoch die möglichen Anwendungsgebiete stark ein.

Neben diesem Anzeigefehler ist in der Praxis auch eine Abhängigkeit der Nullpunktsanzeige vom Grundpegel festzustellen, die von optischen Unsymmetrien im Photometersystem herrührt und als Gleichtaktfehler bezeichnet werden kann.

Darüber hinaus liegt neben dem Anzeigefehler und dem Nullpunktsfehler eine Langzeit-Empfindlichkeitsstabilität gegenüber Effekten, wie z. B. Leistungsschwankungen der Strahlungsquelle oder Empfindlichkeitsschwankungen im Detektor und dessen nachfolgendem Vorverstärker aufgrund von Schwankungen der Umgebungstemperatur, vor.

In der eingangs genannten DE 26 14 181 B2 wird zur Eliminierung der zuletzt genannten Störfaktoren ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zur Durchführung desselben offenbart, durch das eine Langzeit-Empfindlichkeitsstabilität des Photometersystems erreicht wird. Hierbei erfolgt eine Lichtmodulation zur Trennung des eigentlichen Meßsignals von Störsignalen, wobei das Störsignal eine andere Frequenz als das Meßsignal besitzt. Dabei erfolgt durch ein geeignetes Programm am Umfang der zur Lichtmodulation eingesetzten Modulationsblende ein periodisches Wechseln des Analysators zwischen zwei Betriebsarten "Messen" und "Prüfen", wie z. B. 1800—3600 Prüfungen pro Minute.

Während der Betriebsart "Messen" sieht der Strahlungsdetektor, ähnlich wie bei herkömmlichen Zweistrahlphotometern, abwechselnd die Strahlung, die die Meß- und die Referenzküvette durchläuft, und bildet hieraus das Differenzsignal, wobei die zunächst ermittelten Intensitäten in einem photoelektrischen Wandler (Detektor) in ein elektrisches Signal umgewandelt werden.

In der Betriebsart "Prüfen" erfolgt durch eine hierzu abweichende Folge von Ein- und Ausblendungen der durch beide Küvetten laufenden Strahlung eine unterschiedliche Beeinflussung der von Meß- und Referenzstrahlung transmittierten Intensitäten. Aus den in der Meß- und Prüfphase erhaltenen Intensitäten wird ein Detektorausgangssignal gebildet. Dieses wird mittels eines zur Modulation in der Prüf- und in der Meßphase synchronen Steuersignals in ein Prüfsignal P und ein Meßsignal M zerlegt, sodann das Prüfsignal P mit einem apparatespezifischen Sollwert verglichen und die so ermittelte Abweichung vom Sollwert zur Korrektur des Detektorausgangssignals ([1]) verwendet. Hieraus läßt sich ein hinsichtlich geräte technischer Schwankungen empfindlichkeitskorrigiertes Meßsignal ableiten.

Die auf diese Weise mittels einer geeigneten Elektronik (vgl. das Absorptionsspektrometer entsprechend der DE 26 14 181 B2) durch Meßsignal- und Prüfsignal-Synchronisation erhaltene Signalantwort (Prüfsignal) ist ein Maß für die Empfindlichkeit des Photometers, die als Kontrollgröße dient. Dadurch ist ein automatischer Abgleich der Gesamtempfindlichkeit des Analysators möglich. Somit kann sowohl der Einfluß von Intensitätsänderungen der Lichtquelle und von Änderungen der Empfindlichkeit des photoelektrischen Wandlers, des Verstärkungsgrades sowie durch zunehmende Verschmut-

zung der Meßküvette eliminiert werden. Ferner ist hierdurch eine Kontrollmessung zur Nullpunktsüberprüfung nur in wesentlich längeren Zeiträumen als bisher erforderlich.

Da bei den jeweiligen Messungen in einem linearisierten Bereich um den jeweiligen Grundpegel gemessen wird, der von der maximalen Konzentrationsdifferenz abhängt, muß jeweils erneut die bei Änderung des Grundpegels damit verbundene Empfindlichkeitsänderung des Analysators kompensiert werden. Mit anderen Worten, es ist immer dann eine erneute Kalibrierung des Differenzmeßbereichs erforderlich, wenn sich der Grundpegel wesentlich ändert.

Mit dem geschilderten Verfahren und der entsprechenden Vorrichtung ist es somit bislang noch nicht möglich, den beschriebenen Anzeigefehler aufgrund eines schwankenden Grundpegels bei Differenzmessungen automatisch zu korrigieren.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung der oben beschriebenen Art bereitzustellen, durch das der Anzeigefehler aufgrund eines schwankenden Grundpegels automatisch ohne größere apparative Zusätze kostengünstig eliminiert werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß bei dem Verfahren gemäß dem durch die in seinem kennzeichnenden Teil angegebenen Merkmale gelöst.

Die Unteransprüche 2 bis 5 betreffen bevorzugte Ausgestaltungen des Verfahrens, während die Ansprüche 6—12 jeweils eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zum Gegenstand haben.

Die Erfindung wird nachstehend anhand der Abbildungen 1—6 näher erläutert.

Dabei zeigt

Abb. 1 ein Photometersystem mit Meß- und Regelanordnung zur Durchführung des Verfahrens;

Abb. 2 ein Diagramm der einzelnen Wechselsignale in den einzelnen Leitungen an den bezeichneten Stellen;

Abb. 3 ein Blockdiagramm gemäß Abb. 1 mit einer weiteren Schaltung;

Abb. 4 eine beispielhafte Vorrichtung gemäß Blockdiagramm in Abb. 3.

Abb. 5 ein Diagramm bezüglich des Signalanteils [(4)], ermittelt nach dem Verfahren gemäß Beispiel 1.

Abb. 6 den Verlauf eines ermittelten Meßsignals in Abhängigkeit vom Grundpegel gemäß Beispiel 2.

Abb. 1

Wie in Abb. 1 dargestellt, ist die Methode und Vorrichtung gemäß der DE 26 14 181 B2 Ausgangspunkt für das Verfahren. Die dort offenbarte Modulationstechnik sowie die entsprechenden Vorrichtungen zur elektronischen Auswertung der Meß- und Prüfsignale sind somit Stand der Technik, der hierin vollständig einbezogen ist, und mit der Ziffer (1) gekennzeichnet. Sie umfaßt ein herkömmliches Photometersystem mit der Strahlungsquelle (3), welche bevorzugt ein Infrarotstrahler, wie z. B. ein Schwarzer Strahler ($T \sim 700^\circ\text{C}$), mit entsprechendem Reflektor ist. Dieser nachgeordnet sind die Meßküvette (5) sowie die Referenzküvette (4) und diesen nachfolgend das Strahlungsdetektor/Vorverstärkersystem (6), welches dem in der DE 26 14 181 B2 beschriebenen entspricht. Es können jedoch auch andere geeignete bekannte Detektor/Vorverstärkersysteme, wie z. B. Halbleiterdetektoren oder Gasdetektoren, eingesetzt werden.

Somit umfaßt die Vorrichtung zur Durchführung des

Verfahrens:

eine Strahlungsquelle, eine Meßküvette im Meßstrahlengang, eine Referenzküvette im Referenzstrahlengang, eine Modulationsblende, einen Detektor, einen

Vorverstärker, eine Stufe zur Ableitung von Steuersignalen für einen Demultiplexer zur Zerlegung des Detektorausgangssignals in ein Meßsignal M und ein Prüfsignal P, einen phasenempfindlichen Gleichrichter, einen Tiefpaßfilter, eine vom Prüfsignal P gesteuerte Einrichtung zur Korrektur des Detektorausgangssignals zum empfindlichkeitskorrigierten Meßsignal sowie eine Anzeigeeinrichtung, wobei die Vorrichtung weiterhin eine Stufe zur Ableitung von Steuersignalen für einen weiteren Demultiplexer (8) zur Abtrennung des ersten Teils des Prüfsignals P und einen phasenempfindlichen Gleichrichter, eine Einrichtung zur Integration dieses abgetrennten Signalanteils [(4)] zum Korrektursignal [(5)] sowie eine von diesem gesteuerte elektronische Signalverarbeitungsstufe zur Korrektur des empfindlichkeitskorrigierten Meßsignals [(8)] aufweist.

Die aus der Meß- und Referenzküvette erhaltenen Strahlungsflüsse werden dabei zunächst mit Hilfe einer geeigneten Modulationsblende (2) moduliert und in einem photoelektrischen Strahlungsdetektor/Vorverstärkersystem (6) in ein elektrisches Detektorausgangssignal [(1)] umgewandelt. Anschließend erfolgt in der Signalverarbeitungselektronik (7) die Trennung des mittels der Modulation erhaltenen Prüfsignals P vom Meßsignal M, wobei ein Demultiplexer eingesetzt wird. Das ermittelte Prüfsignal P wird mit einem Sollwert verglichen und dient zur Korrektur des Detektorausgangssignals [(1)] und somit auch des eigentlichen Meßsignals. Somit ist das Meßsignal M empfindlichkeitsgeregelt. In einem nächsten Schritt wird das Meßsignal M demoduliert und man erhält nach Integration das empfindlichkeitskorrigierte Meßsignal [(8)]. Die Integration kann dabei mittels eines Tiefpaßfilters oder eines Mikroprozessors für numerische Integration vorgenommen werden.

Die Modulation erfolgt wie erwähnt (vgl. DE 26 14 181 B2), indem die vom Meß- sowie vom Referenzstrahlengang transmittierten Strahlungen in einer Meßphase jeweils getrennt voneinander auf einen Detektor geleitet und die Differenz der Strahlungsintensitäten gebildet wird. In einer Prüfphase wird die durch den Meß- und den Referenzstrahlengang transmittierte Strahlung so moduliert, daß beide Strahlungsintensitäten unterschiedlich beeinflusst werden. Nachfolgend wird aus den in der Meß- und in der Prüfphase erhaltenen Intensitäten ein Detektorausgangssignal [(1)] gebildet. Dieses wird mittels eines zur Modulation in der Prüf- und in der Meßphase synchronen Steuersignals [(2)], [(3)] in ein Prüfsignal P und ein Meßsignal M zerlegt, sodann das Prüfsignal P mit einem apparatespezifischen Sollwert verglichen und die so ermittelte Abweichung vom Sollwert zur Korrektur des Detektorausgangssignals [(1)] verwendet, wodurch ein korrigiertes Detektorausgangssignal erhalten wird, aus dem ein hinsichtlich geräteechnischer Schwankungen empfindlichkeitskorrigiertes Meßsignal [(8)] abgeleitet wird.

Neben diesem Verfahren gemäß der DE 26 14 181 B2 ist es jedoch auch möglich und vorteilhaft, die Lichtmodulation des mittels eines geeigneten Programms vor Eintritt in die Meß- bzw. Referenzküvette vorzunehmen. Hierbei wird der Lichtquelle direkt ein geeignetes Programm (Modulationsblende) zugeordnet, das die Modulationssignale erzeugt, so daß auch hier eine Meß- und Prüfsignalsynchronisation vorgenommen wird. An-

schließlich wird das modulierte Signal im Strahlungsdetektor/Vorverstärkersystem (6) in das entsprechende Detektorausgangssignal ([1]) umgewandelt. Die Weiterverarbeitung kann sodann wie geschildert mittels der Einrichtung (7) erfolgen. Dem analog wie oben beschrieben erhaltenen empfindlichkeitskorrigierten Meßsignal ([8]) haftet jedoch ein Anzeigefehler hinsichtlich gas-physikalischer Eigenschaften an.

Es erfolgt nun eine Korrektur desselben, indem aus dem Detektorausgangssignal ([1]) mittels des Steuersignals ([2], [3]) der erste Teil des Prüfsignals P als Signalanteil ([4]) abgetrennt wird, woraus durch Integration das Korrektursignal ([5]) erhalten wird, welches anschließend mit einem probenspezifischen Sollwert verglichen wird, und sodann das empfindlichkeitskorrigierte Meßsignal ([8]) in Abhängigkeit von diesem Vergleich korrigiert wird, wobei das hinsichtlich gas-physikalischer Eigenschaften korrigierte Meßsignal ([9]) erhalten wird.

Durch diese Vorgehensweise wird der erste Anteil (= hier im Beispiel gemäß Abb. 2 der positive Ast) des Prüfsignals P als Signalanteil ([4]) vom Detektorausgangssignal ([1]) abgetrennt. Überraschenderweise zeigte sich, daß die nachfolgende Korrektur des empfindlichkeitskorrigierten Meßsignals ([8]) um die Größe der Abweichung des Korrektursignals ([5]) vom Sollwert zu einer Korrektur des Anzeigefehlers führt. Denn der Wert des ersten Anteils, der nach der Integration als Korrektursignals ([5]) verwendet wird, ist überwiegend für die Grundpegelkonzentration, d. h. die Konzentration in der Referenzküvette, und somit auch für Schwankungen hiervon, repräsentativ.

Die Integration des Signalsanteils ([4]) erfolgt in der Einrichtung (9), beispielsweise mittels eines Tiefpaßfilters. Dabei wird eine für die Ansteuerung der Korrekturstufe (11) geeignete Meßgröße erhalten. In letzterer erfolgt schließlich die Korrektur des durch Grundpegelschwankungen mit einem Fehler behafteten empfindlichkeitskorrigierten Meßsignals ([8]) beispielsweise mittels gesteuerter Summierer und Multiplizierer. Dabei erhält man das hinsichtlich gas-physikalischer Eigenschaften korrigierte Meßsignal ([9]).

Gegebenenfalls kann es von Vorteil sein, vor der Korrektur des empfindlichkeitskorrigierten Meßsignals ([8]) das Korrektursignal ([5]) zunächst in eine Inverter/Offsetstufe (12) zu leiten. Dadurch wird eine einer Grundpegeländerung angepaßte Größe erhalten, d. h. steigt der Grundpegel, erhöht sich auch der Wert des entsprechend erhaltenen Signals, das hier mit ([10]) bezeichnet ist. Das Korrektursignal ([5]) wird also invertiert und um eine feste Größe angehoben. Vorzugsweise weist daher die Vorrichtung gemäß Abb. 1 einen Inverter/Summierer auf, mittels dem die genannte Invertierung vorgenommen werden kann.

Abb. 2

In Abb. 2 sind die der Korrektur entsprechenden Wechselsignale abgebildet.

Abb. a) zeigt den Phasenverlauf des Detektorausgangssignals ([1]) nach Vorverstärkung und stellt in etwa eine Sinuswelle mit großer Amplitude (mit P gekennzeichnet) sowie eine mit kleiner Amplitude (mit M gekennzeichnet) dar. Der mit M gekennzeichnete Teil wird für die eigentliche Messung verwendet, der mit P gekennzeichnete Teil entspricht dem Prüfsignal. Der positive Ast (der erste Teil) ist repräsentativ für die Konzentration in der Vergleichsküvette (4), der negati-

ve Ast (der zweite Teil) für diejenige in der Meßküvette (5).

Abb. b) zeigt das mit dem Prüfsignal P synchrone Steuersignal ([2]), das zur Zerlegung des Detektorausgangssignals ([1]) herangezogen wird.

Abb. c) zeigt das mit dem Meßsignal M synchrone Steuersignal ([3]), mit welchem das, wie oben beschrieben, aus dem Detektorausgangssignal ([1]) abgetrennte Prüfsignal P weiter zerlegt wird. Dadurch wird, wie in

Abb. d) der Abb. 2 dargestellt, der positive Ast des Prüfsignals P, also der erste Anteil, separat ermittelt und als Signalanteil ([4]) wie oben beschrieben integriert und als Korrektursignal ([5]) verwendet.

Abb. 3

Gegebenenfalls kann das Korrektursignal ([5]) eine gewisse Abhängigkeit von der zu bestimmenden Differenzkonzentration zeigen. Es hat sich daher als vorteilhaft erwiesen, eine weitere Korrektur (vgl. Abb. 6) vorzunehmen. Dies erfolgt dadurch, daß das Korrektursignal ([5]) um einen der Abweichung des empfindlichkeitskorrigierten ([8]) von einem weiteren probenspezifischen Sollwert proportionalen Faktor korrigiert wird, das so erhaltene Korrektursignal ([7]) dann zur nachfolgenden Korrektur des empfindlichkeitskorrigierten Meßsignals ([8]) verwendet wird, um das anzeigefehlerkorrigierte Meßsignal ([9']) zu erhalten.

Besonders gute Ergebnisse hinsichtlich der Behebung des Anzeigefehlers werden erhalten, wenn die Korrektur der Signale ([7], [9']) in iterativer Weise (mehr als einmal) vorgenommen wird.

Diese vorteilhafte Vorgehensweise der iterativen Korrektur des Korrektursignals ([5]) z. B. mittels eines μ -Prozessors oder ähnlicher geeigneter Einrichtungen (10), führt statt zu der in Abb. 1 gezeigten linear wirkenden diskreten Schaltung zu einer Schaltung höherer Ordnung, wie in Abb. 3 angedeutet. Das bedeutet, wie oben geschildert, daß bei beispielsweise einfacher Näherung zunächst das Korrektursignal ([5]) bzw., wie hier gezeigt, bevorzugt das invertierte Signal ([10]) in der Einrichtung (10) mit dem Meßsignal ([8]) zum Signal ([7]) korrigiert wird. Dieses Signal ([7]) wird anschließend verwendet, um das empfindlichkeitskorrigierte Meßsignal ([8]) zu korrigieren, wobei das anzeigefehlerkorrigierte Meßsignal ([9']) erhalten wird.

Für weitere iterative (n-fache) Korrekturen kann dann das anzeigefehlerkorrigierte Meßsignal ([9']) erneut zur Korrektur des Korrektursignals ([5]) bzw. des Signals ([10]) verwendet werden, wobei die entsprechenden Signale ([9''], ...) und ([7''], ...) durchlaufen werden (vgl. auch Abb. 3).

Diese bevorzugte Verfahrensweise ist besonders bei hohen Genauigkeitsanforderungen geeignet. Dies kann insbesondere dann der Fall sein, wenn ein Übersprechen zwischen der Meß- und Referenzküvette erfolgt.

Abb. 4

In Abb. 4 ist eine beispielhafte Ausgestaltung einer Vorrichtung gemäß Abb. 3 dargestellt, wie sie für das beschriebene Verfahren vorteilhafterweise eingesetzt werden kann. Dabei entspricht der in Rechteckform dargestellte Teil (1) einem bekannten Photometersystem gemäß der DE 26 14 181 B2. Dieser Teil weist im wesentlichen eine Strahlungsquelle (3), eine Meßküvette (5) (Meßstrahlengang), eine Referenzküvette (4) (Referenzstrahlengang), eine rotierende Modulationsblende

de (2), wie z. B. in der DE 26 14 181 B2 beschrieben, mit mindestens 4 unterschiedlichen Öffnungen zur gleichzeitigen Bereitstellung von Licht unterschiedlicher Intensität, ein Strahlungsdetektor/Vorverstärkersystem (6) sowie einen geregelten Verstärker und eine Signalverarbeitungselektronik (7) mit phasenempfindlichem Gleichrichter, Tiefpaßfilter und Demultiplexer auf. Die Signalverarbeitungselektronik (7) ist nach o. g. Photometersystem bekannt und kann entsprechend variiert werden.

Die Modulationsblende (2) kann je nach Anforderungen an die Intensität des Lichtes geometrisch unterschiedlich beschaffen sein. Eine solche Einrichtung kann sowohl hinter als auch insbesondere vor der Meß- bzw. Referenzküvette angeordnet sein. Wesentlich ist, daß das Strahlungsdetektor/Vorverstärkersystem (6) ein moduliertes Detektorausgangssignal ([1]) abgibt, welches sich aus einem geeigneten Prüfsignal P sowie dem eigentlichen Meßsignal M zusammensetzt, wobei beide voneinander getrennt und geregelt werden.

Zur Integration des Signalanteils ([4]) und zur Korrektur des empfindlichkeitskorrigierten Meßsignals ([8]) durch die vom Korrektursignal ([5]) gesteuerte Signalverarbeitungsstufe können Einrichtungen (9) und (11) verwendet werden. Vorzugsweise umfaßt Einrichtung (9) ein Tiefpaßfilter oder einen Mikroprozessor zur numerischen Integration. Als Einrichtung (11) zur Korrektur des empfindlichkeitskorrigierten Meßsignals ([8]) finden vorzugsweise ein bzw. mehrere gesteuerte(r) Summierer und Multiplizierer Verwendung.

Die bevorzugt eingesetzte Einrichtung (10) zur iterativen Korrektur zwischen den Einrichtungen (9) und (11) kann je nach Iterationsgrad einen oder mehrere Summierer sowie Multiplizierer umfassen.

Vorzugsweise kann die beschriebene Vorrichtung zwischen den Einrichtungen (9) und (11) bzw. (10) zusätzlich eine Einrichtung (12), z. B. Inverter/Offsetstufe — wie in Abb. 1 und 3 dargestellt — zur Inversion und Anhebung des Korrektursignals ([5]) enthalten.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele 40 näher erläutert.

Beispiel 1

Messung des ersten Anteils (Signalanteil ([4])) des Prüfsignals P in Abhängigkeit von der CO₂-Differenzkonzentration und des CO₂-Grundpegels (Abb. 5).

Anhand des beschriebenen Verfahrens und mittels der genannten Vorrichtung wird die Abhängigkeit des Korrektursignals ([5]) von der CO₂-Differenzkonzentration in der Meß- und in der Referenzküvette sowie vom Grundpegel bestimmt (Küvettenlänge 200 mm). Dabei zeigen die gestrichelten Linien 1, 2 und 3 jeweils theoretische Werte für CO₂-Grundpegel-Konzentrationen von 0, 400 bzw. 800 ppm. Die durchgezogenen Linien 4, 5 und 6 entsprechen den experimentell ermittelten Werten für CO₂-Grundpegel-Konzentrationen von 0, 400 und 800 ppm. Wie hieraus ersichtlich ist, wird experimentell ein an die theoretischen Werte deutlich angenäherter Kurvenverlauf erreicht. Dies zeigt, daß der erste Anteil des Prüfsignals P in erster Linie vom Grundpegel abhängig ist und wie beschrieben daher zur Korrektur des Anzeigefehlers des empfindlichkeitskorrigierten Meßsignals ([8]) zu verwenden ist.

Der Restfehler zwischen Theorie und Experiment, der insbesondere aufgrund des Übersprechens zwischen der Meß- und der Referenzküvette auftreten kann, kann mittels einer bevorzugten Ausgestaltung der Vorrich-

tung gemäß Abb. 3 durch iterative Näherung beseitigt werden.

Beispiel 2

Ermittlung des empfindlichkeitskorrigierten Meßsignals ([8]) bzw. das hinsichtlich der gas-physikalischen Eigenschaften korrigierten Meßsignals ([9]) in Abhängigkeit vom Grundpegel mit und ohne erfindungsgemäße Korrektur (Abb. 6).

Abb. 6 zeigt experimentelle Daten, die mit und ohne die erfindungsgemäße Korrektur (einfache Iteration) erhalten werden (Küvettenlänge 50 mm). Dabei bedeuten die Linien 1), 2) und 3) die Daten mit Korrektur und entsprechen dem hinsichtlich der gas-physikalischen Eigenschaften korrigierten Meßsignal ([9]) gemäß Abb. 3, d. h. Korrektur des empfindlichkeitskorrigierten Meßsignals ([8]) mittels des Signals ([7]). Die Linien 4) und 5) und 6) sind nicht korrigierte Werte gemäß dem empfindlichkeitskorrigierten Meßsignal ([8]).

Wie hieraus deutlich ersichtlich ist, kann die bei bisherigen Messungen auftretende Abhängigkeit des Meßsignals in einem weiten Grundpegelbereich sowohl bei höherer (Δ ppm CO₂: 800 ppm, Linien 1) und 4)) als auch bei niedriger Differenzkonzentration (Δ ppm CO₂: 400 ppm, Linien 2) und 5)) nahezu eliminiert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren sowie die entsprechende Vorrichtung eignen sich somit insbesondere zur Absorptionsmessung von einzelnen Komponenten eines Gasgemisches im IR-Bereich, insbesondere von CO₂, können aber auch zur Bestimmung der Konzentration anderer Zusammensetzungen, wie z. B. Flüssigkeiten im UV-Bereich, eingesetzt werden.

Dabei wird ein Genauigkeitsgrad erhalten, wie er sonst nur bei zwei unabhängigen Photometern erzielt werden kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Messung des optischen Absorptionsvermögens von Proben unter Eliminierung des Anzeigefehlers hinsichtlich gas-physikalischer Eigenschaften, wobei die durch den Meß- sowie durch den Referenzstrahlengang transmittierten Strahlungen

- in einer Meßphase durch Modulation jeweils getrennt voneinander auf einen Detektor geleitet und die Differenz der Strahlungsintensitäten gebildet werden und anschließend
- in einer Prüfphase die durch den Meß- und den Referenzstrahlengang gleichzeitig transmittierte Strahlung so moduliert wird, daß beide Strahlungsintensitäten unterschiedlich beeinflusst werden,
- anschließend aus den in der Meß- und in der Prüfphase erhaltenen Intensitäten ein Detektorausgangssignal ([1]) gebildet wird,
- nachfolgend das Detektorausgangssignal ([1]) mittels eines zur Modulation in der Prüf- und in der Meßphase synchronen Steuersignals ([2]), ([3]) in ein Prüfsignal P und ein Meßsignal M zerlegt wird, sodann das Prüfsignal P mit einem apparatespezifischen Sollwert verglichen und die so ermittelte Abweichung vom Sollwert zur Korrektur des Detektorausgangssignals ([1]) verwendet wird, wodurch ein korrigiertes Detektorausgangssignal erhalten wird, aus dem ein hinsichtlich gerätetechni-

scher Schwankungen empfindlichkeitskorrigiertes Meßsignal ([8]) abgeleitet wird, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Detektorausgangssignal ([1]) mittels des Steuersignals ([2]), ([3]) der erste Teil des Prüfsignals P als Signalanteil ([4]) abgetrennt wird, woraus durch Integration das Korrektursignal ([5]) erhalten wird, welches anschließend mit einem probenspezifischen Sollwert verglichen wird, und sodann das empfindlichkeitskorrigierte Meßsignal ([8]) in Abhängigkeit von diesem Vergleich korrigiert wird, wobei das hinsichtlich der gas-physikalischen Eigenschaften korrigierte Meßsignal ([9]) erhalten wird. 10
 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Korrektursignal ([5]) um einen der Abweichung des empfindlichkeitskorrigierten Meßsignals ([8]) von einem weiteren probenspezifischen Sollwert proportionalen Faktor korrigiert wird, das so erhaltene Korrektursignal ([7]) dann zur nachfolgenden Korrektur des empfindlichkeitskorrigierten Meßsignals ([8]) verwendet wird, um das korrigierte Meßsignal ([9]) zu erhalten. 20
 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrektur der jeweiligen Signale ([7]), ([9]) in iterativer Weise vorgenommen wird. 25
 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1—3, dadurch gekennzeichnet, daß das Korrektursignal ([5]) vor seiner Weiterverarbeitung invertiert und um eine feste Größe angehoben wird. 30
 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1—4, dadurch gekennzeichnet, daß die Strahlung eine Infrarotstrahlung ist. 35
 6. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1—5, umfassend: eine Strahlungsquelle, eine Meßküvette im Meßstrahlengang, eine Referenzküvette im Referenzstrahlengang, eine Modulationsblende, einen Detektor, einen Vorverstärker, eine Stufe zur Ableitung von Steuersignalen für einen Demultiplexer zur Zerlegung des Detektorausgangssignals, einen phasempfindlichen Gleichrichter, einen Tiefpaßfilter, eine vom Prüfsignal P gesteuerte Einrichtung zur Korrektur des Detektorausgangssignals zum empfindlichkeitskorrigierten Meßsignals sowie eine Anzeigeeinrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß eine Stufe zur Ableitung von Steuersignalen für einen weiteren Demultiplexer (8) zur Abtrennung des ersten Teils des Prüfsignals P, ein phasempfindlicher Gleichrichter, eine Einrichtung zur Integration des abgetrennten Signalanteils ([4]) zum Korrektursignal ([5]) sowie eine von diesem gesteuerte elektronische Signalverarbeitungsstufe zur Korrektur des empfindlichkeitskorrigierten Meßsignals ([8]) vorgesehen sind. 40
 7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Einrichtung zur Integration des abgetrennten ersten Signalanteils ([4]) einen Tiefpaßfilter aufweist. 45
 8. Vorrichtung nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die elektronische Signalverarbeitungsstufe zur Korrektur des empfindlichkeitskorrigierten Meßsignals ([8]) einen Summierer und einen Multiplizierer aufweist. 50
 9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6—8, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Einrichtung zur Integration und der elektronischen Signalverarbeitungsstufe zusätzlich eine Einrichtung mit einem oder mehreren Summierern und Multiplizie- 55

rern zur iterativen Korrektur der jeweiligen Signale ([5]), ([7]), ([9]) vorgesehen ist.

10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6—9, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Signalverarbeitungsstufe und der Einrichtung zur Integration eine Einrichtung zur Inversion und Anhebung des Korrektursignals ([5]) angeordnet ist.

11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6—10, dadurch gekennzeichnet, daß die Modulationsblende hinter der Meß- und der Referenzküvette angeordnet ist.

12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6—10, dadurch gekennzeichnet, daß die Modulatinblendevor der Meß- und der Referenzküvette angeordnet ist.

Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

Abb. 1

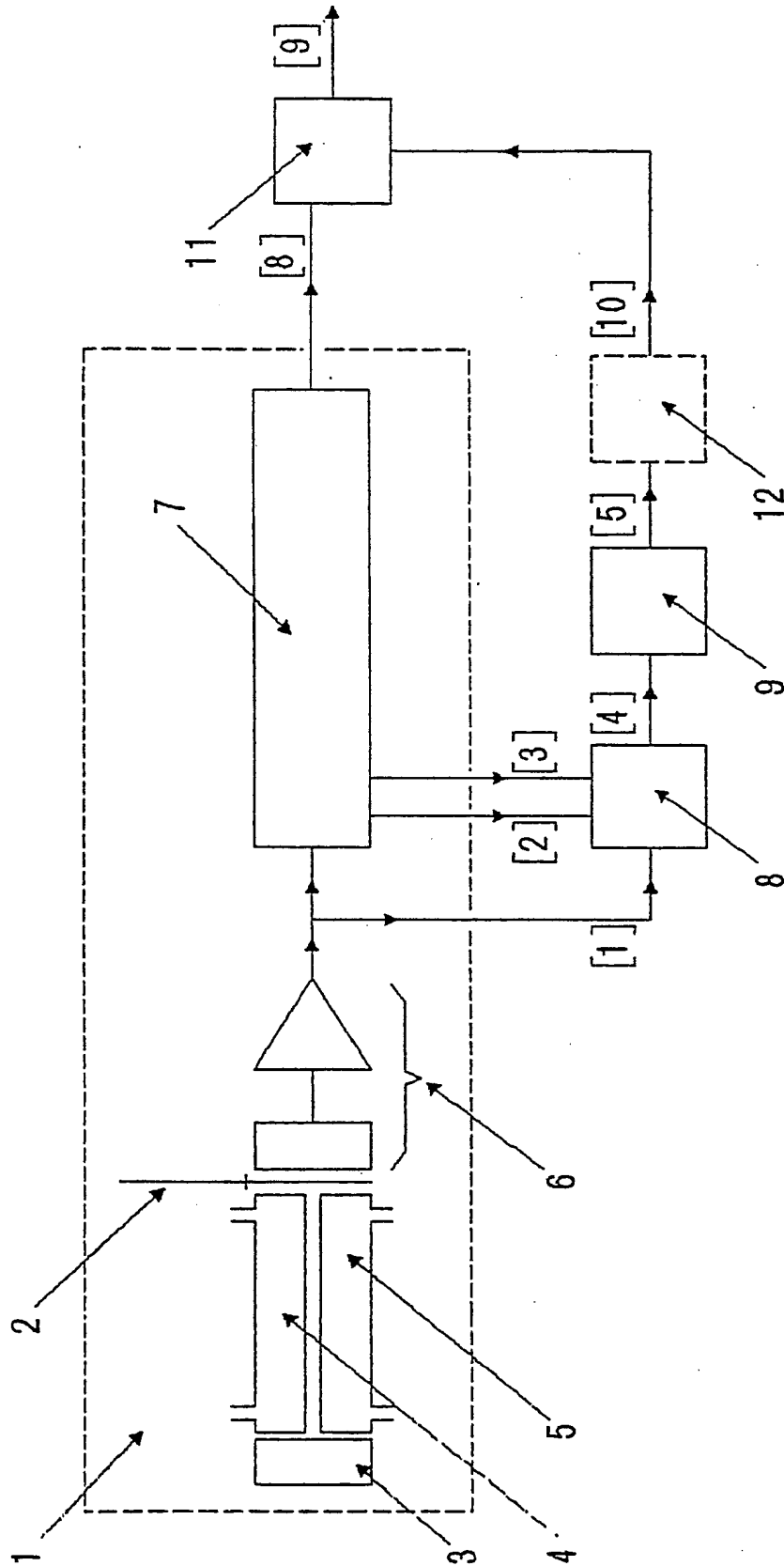


Abb. 2

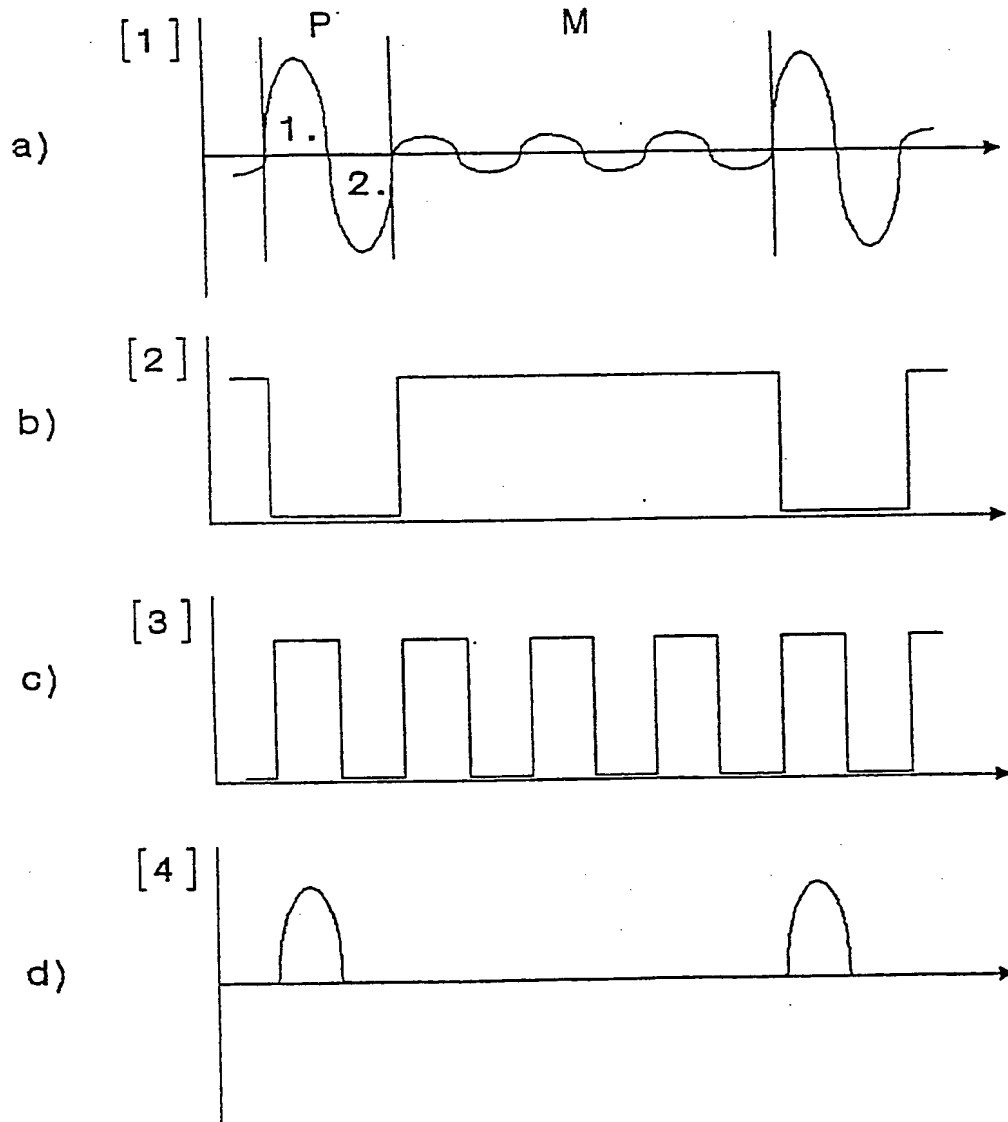


Abb. 3

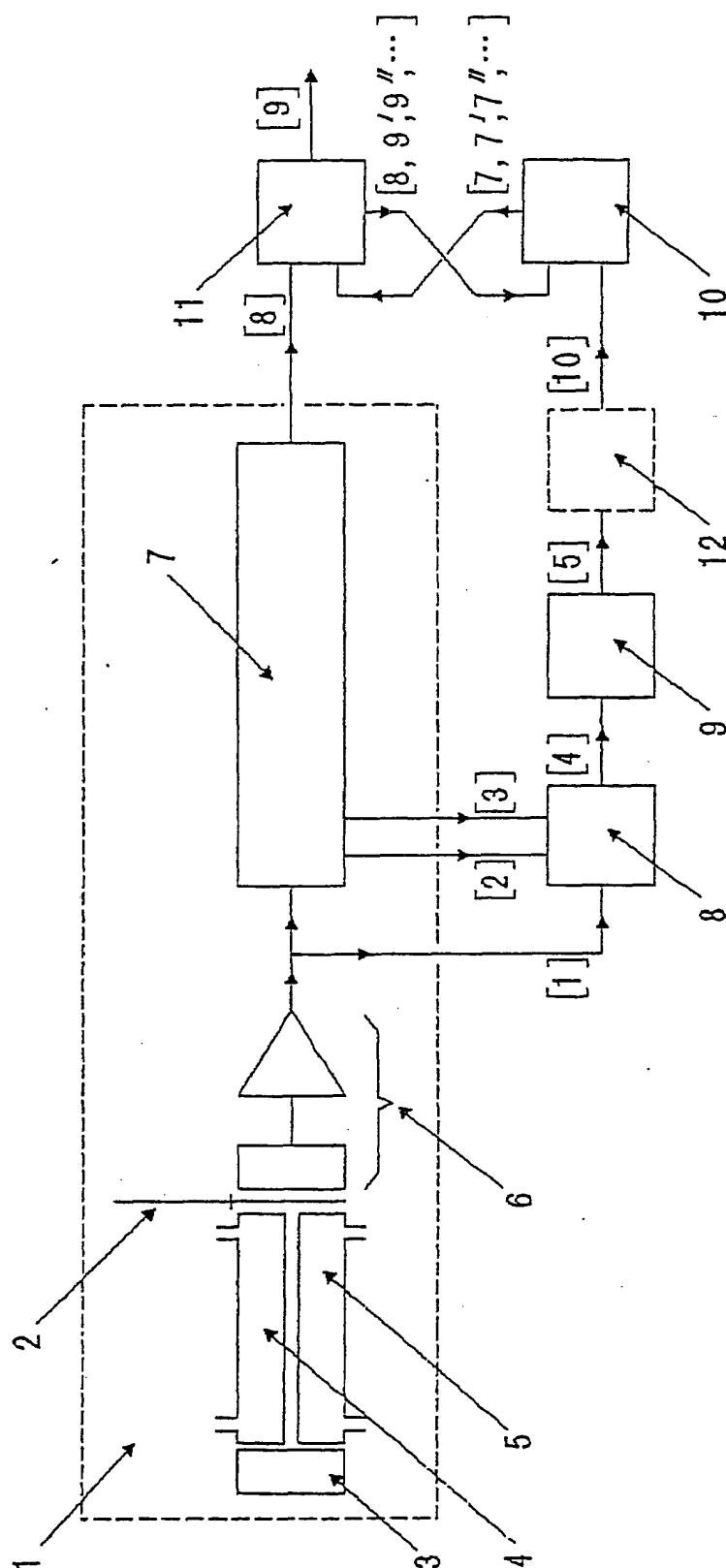


Abb. 4

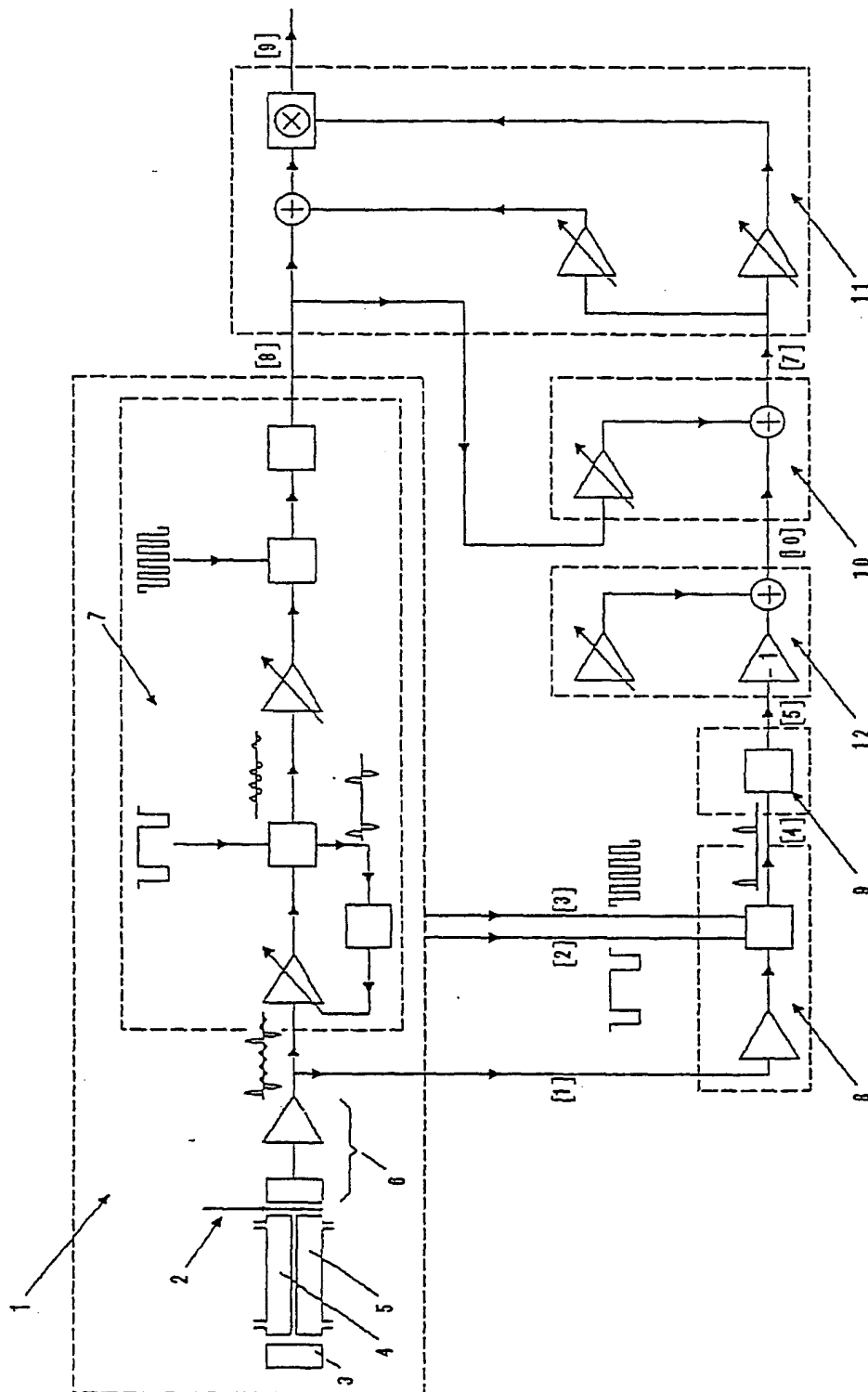


Abb. 5

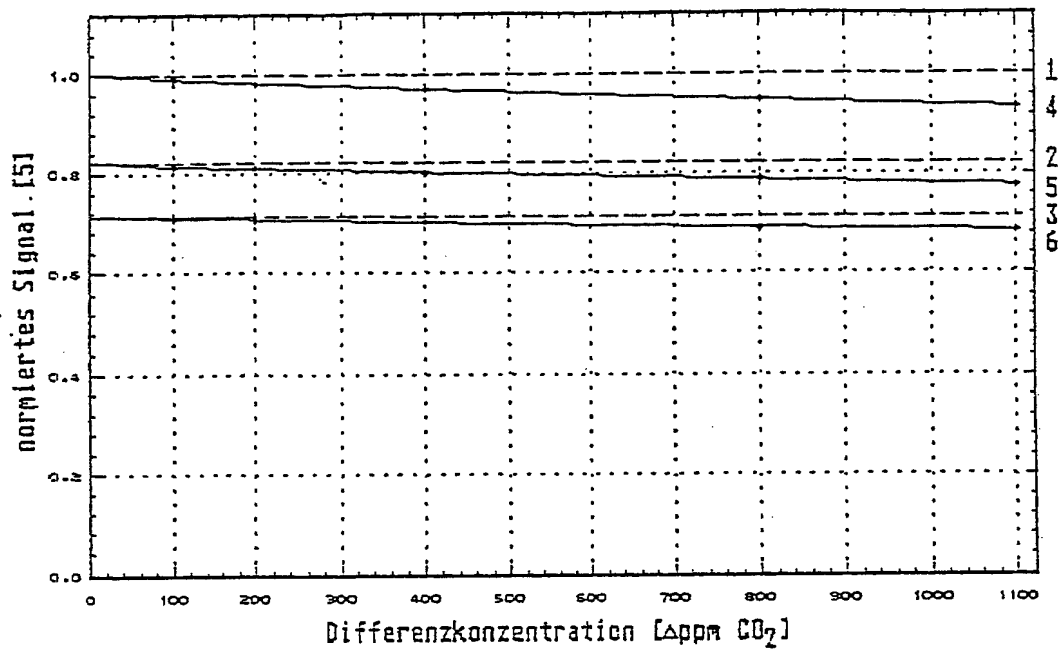


Abb. 6

